

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 09022737
PUBLICATION DATE : 21-01-97

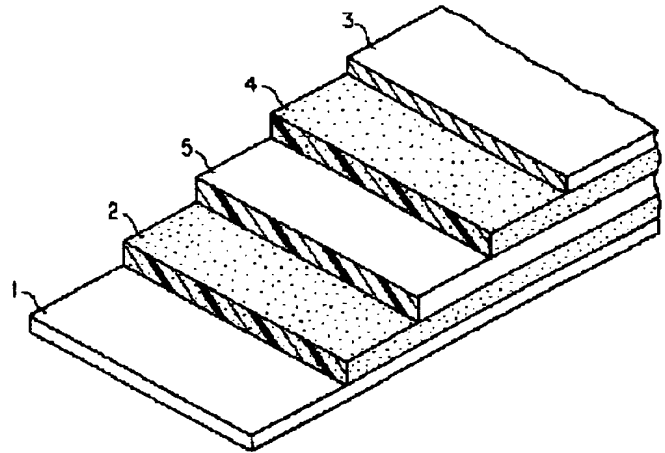
APPLICATION DATE : 06-07-95
APPLICATION NUMBER : 07171131

APPLICANT : TOSHIBA BATTERY CO LTD;

INVENTOR : TANAKA MASASHI;

INT.CL. : H01M 10/40 B29D 31/00 C08L 23/16
H01M 4/02 H01M 4/62

TITLE : POLYMER ELECTROLYTE
SECONDARY BATTERY



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymer electrolyte secondary battery equipped with a positive electrode with which the amount of carbonaceous material to occlude and release lithium ions is increased to lead to the increase of the capacity by reducing the adding amount of a polymer, which contributes to the retention of electrolytic solution, giving a flexibility and mechanical strength, relatively without dropping the flexibility and mechanical strength.

SOLUTION: A polymer electrolyte secondary battery includes an active material, a positive electrode 2 containing non-aqueous electrolytic solution and polymer for retaining the solution, a carbonaceous material to occlude and release lithium ions, non-aqueous electrolytic solution, and a negative electrode 4 containing a rubber not soluble in the non-aqueous electrolytic solution and soluble in an organic solvent and a polymer for retaining the solution. The arrangement further includes a solid polymer electrolyte layer 5 interposed between the two electrodes 2, 4 and containing non-aqueous electrolytic solution and a polymer for retaining it.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-22737

(43) 公開日 平成9年(1997) 1月21日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40			H 0 1 M 10/40	Z B
B 2 9 D 31/00		7726-4F	B 2 9 D 31/00	
C 0 8 L 23/16			C 0 8 L 23/16	
H 0 1 M 4/02			H 0 1 M 4/02	D
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願平7-171131

(22) 出願日 平成7年(1995) 7月6日

(71) 出願人 000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川3丁目4番10号

(72) 発明者 土屋 謙二

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社内

(72) 発明者 三石 巖

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社内

(72) 発明者 田中 正史

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社内

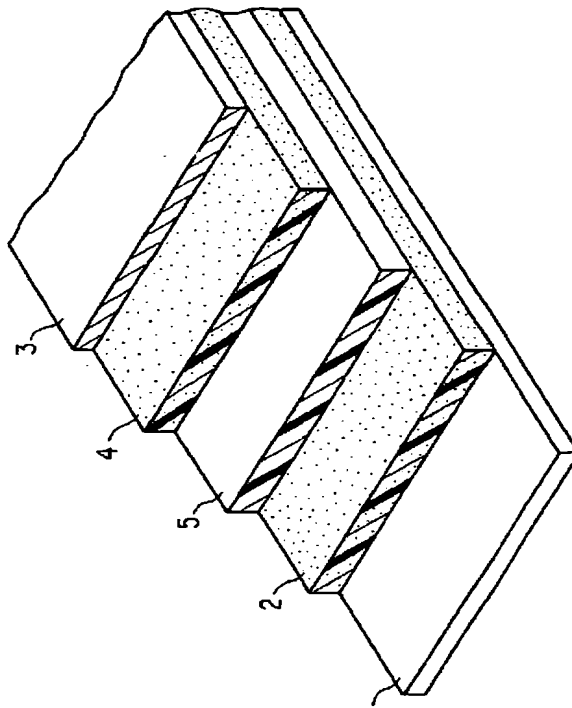
(74) 代理人 弁理士 鈴江 武彦

(54) 【発明の名称】 ポリマー電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 電解液の保持、柔軟性と機械的強度の付与に寄与するポリマーの配合量を柔軟性と機械的強度を低下させることなく相対的に減少させてリチウムイオンを吸蔵放出する炭素質材料の量の増大、ひいては容量増大が図られた負極を備えたポリマー電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極と、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質材料、非水電解液、この電解液を保持するポリマーおよび有機溶媒に可溶性で、かつ非水電解液に溶解しないゴムを含む負極と、前記正極および負極の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とを具備したことを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極と、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質材料、非水電解液、この電解液を保持するポリマーおよび有機溶媒に可溶性で、かつ非水電解液に溶解しないゴムを含む負極と、前記正極および負極の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とを具備したことを特徴とするポリマー電解質二次電池。

【請求項2】 前記ゴムは、エチレン-プロピレン-ジエン-ターポリマーであることを特徴とする請求項1記載のポリマー電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリマー電解質二次電池に関し、特に負極を改良したポリマー電解質二次電池に係わる。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の発達にともない、小型で軽量、かつエネルギー密度が高く、更に繰り返し充放電が可能な二次電池の開発が要望されている。このような二次電池としては、リチウムまたはリチウム合金を活物質とする負極と、モリブデン、バナジウム、チタンあるいはニオブなどの酸化物、硫化物もしくはセレン化合物を活物質とする正極とを具備したリチウム二次電池が知られている。しかしながら、リチウムまたはリチウム合金を活物質とする負極を備えた二次電池は、充放電サイクルを繰り返すと負極にリチウムのデンドライトが発生するため、充放電サイクル寿命が短いという問題点がある。

【0003】このようなことから、負極に、例えばコークス、黒鉛、炭素繊維、樹脂焼成体、熱分解気相炭素のようなリチウムイオンを吸蔵放出する炭素質材料を用い、LiPF₆のような電解質およびエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートのような非水溶媒からなる電解液を用いた非水溶媒二次電池が提案されている。前記非水溶媒二次電池は、デンドライト析出による負極特性の劣化を改善することができるため、電池寿命と安全性を向上することができる。

【0004】一方、米国特許第5,296,318号明細書には正極、負極および電解質層にポリマーを添加することにより柔軟性が付与されたハイブリッドポリマー電解質を有する再充電可能なリチウムインターカレーション電池、つまりポリマー電解質二次電池が開示されている。このようなポリマー電解質二次電池は、集電体に活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極層を積層した正極と集電体にリチウムイオンを吸蔵放出し得る活物質、非水電解液およびこの電解

液を保持するポリマーを含む負極層を積層した負極との間に非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層が介在された構造を有する。

【0005】ところで、前記負極層は炭素質材料のようなリチウムイオンを吸蔵放出し得る活物質と、六フッ化リン酸リチウムのような電解質およびエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートのような非水溶媒からなる非水電解液と、ビニリデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン(VDF-HFP)の共重合体のような前記電解液を保持するポリマーとからなる組成を有する。

【0006】前述した負極層は、前記VDF-HFPの共重合体の配合により前記電解液が保持される他に、柔軟性と機械的強度が付与されるが、この特性を満たすには前記共重合体および活物質の合計重量に対して前記共重合体が最低でも20重量%必要である。換言すれば、活物質の配合量が80重量%を越えると負極層が脆くなる恐れがある。したがって、前記柔軟性と機械的強度との関係から負極層中に占める活物質の配合量が規制されるため、結果的には負極層の容量増大が規制される。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、電解液の保持、柔軟性と機械的強度の付与に寄与するポリマーの配合量を柔軟性と機械的強度を低下させることなく相対的に減少させてリチウムイオンを吸蔵放出する炭素質材料の量の増大、ひいては容量増大が図られた負極を備えたポリマー電解質二次電池を提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明に係わるポリマー電解質二次電池は、活物質、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む正極と、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質材料、非水電解液、この電解液を保持するポリマーおよび有機溶媒に可溶性で、かつ非水電解液に溶解しないゴムを含む負極と、前記正極および負極の間に介在された非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む固体ポリマー電解質層とを具備したことを特徴とするものである。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係わるポリマー電解質二次電池を図1を参照して説明する。正極は、集電体1に正極層2を積層した構造とする。前記集電体1は、例えばアルミニウム箔またはアルミニウム製網体からなる。負極は、集電体3に負極層4を積層した構造を有し、前記負極層4が前記正極の正極層2に対向して配置されている。前記集電体3は、例えば銅箔または銅製網体からなる。固体ポリマー電解質層5は、前記正極層2と前記負極層4の間に介在されている。

【0010】次に、前述した負極層4、正極層2、固体ポリマー電解質層5について詳細に説明する。

1) 負極層4

この負極層4は、リチウムイオンを吸蔵放出する炭素質材料、非水電解液、この電解液を保持するポリマーおよび有機溶媒に可溶性で、かつ非水電解液に溶解しないゴムを含む。

【0011】前記炭素質材料としては、例えば有機高分子化合物（例えば、フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル、セルロース等）を焼成することにより得られるもの、コークスや、ピッチを焼成することにより得られるもの、メソフェーズピッチを焼成することにより得られるもの、または人造グラファイト、天然グラファイト等を挙げることができる。中でも、アルゴンガス、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気中において、500℃～3000℃の温度で、常圧または減圧状態で前記有機高分子化合物を焼成して得られる炭素質材料を用いることが好ましい。

【0012】前記電解液は、非水溶媒に電解質を溶解することにより調製される。前記非水溶媒としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、スルホラン、アセトニトリル、1, 2-ジメトキシエタン、1, 3-ジメトキシプロパン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、 γ -ブチロラクトン等を挙げることができる。前記非水溶媒は、単独で使用しても、2種以上混合して使用してもよい。

【0013】前記非水電解液に含まれる電解質としては、例えば過塩素酸リチウム (LiClO_4)、六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6)、ホウフッ化リチウム (LiBF_4)、六フッ化砒素リチウム (LiAsF_6)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、ビストリフルオロメチルスルホニルイミドリチウム [$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$] などのリチウム塩（電解質）が挙げられる。

【0014】前記電解質の前記非水溶媒に対する溶解量は、0.5～2.0モル/lとすることが望ましい。前記ポリマーとしては、例えばビニリデンフロライドヘキサフルオロプロピレン (VDF-HFP) の共重合体を用いることができる。このような共重合体において、VDFは共重合体の骨格部で柔軟性および機械的強度の向上に寄与し、HFPは前記共重合体に非晶質の状態に取り込まれ、前記電解液の保持とリチウムイオンの透過部として機能する。前記HFPの共重合割合は、前記共重合体の合成方法にも依存するが、通常、最大で20重量%前後である。

【0015】前記有機溶媒に可溶性で、かつ非水電解液に溶解しないゴムは、前記ポリマーが持つ柔軟性および機械的強度をその配合量より少ない量で担い、前記活物質の配合量を相対的に増加させるために使用される。このような有機溶媒可溶性ゴムとしては、例えばエチレン-プロピレン-ジエン-ターポリマー等を挙げることがで

きる。

【0016】前記ゴムは、前記炭素質材料、前記ポリマーおよび前記ゴムの合計重量に対して0.5～5重量%配合されることが好ましい。前記ゴムの配合量を0.5重量%未満にすると、前記ポリマーが持つ柔軟性および機械的強度の向上を十分に担うことができず、結果的には前記ポリマー量の低減化、つまり活物質の増大化が困難になる。一方、前記ゴムの配合量が5重量%を越えると負極層中に占めるゴムの量が多くなり過ぎて、前記負極層における非水電解液の保持性が低下したり、リチウムイオンの移動性が低下する恐れがある。より好ましい前記ゴムの配合量は、1～3重量%である。

【0017】前記負極層は、例えばに以下に説明する方法により作製される。

(1) まず、前記ポリマーおよび前記ゴムを有機溶媒に溶解し、この溶液にリチウムイオンを吸蔵放出する炭素質材料を分散させて懸濁液を調製する。この懸濁液をキャストリング等により成膜する。この成膜工程において、有機溶媒は前記ポリマーと前記ゴムの両者を溶解することが必要がある。かかる有機溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン等を用いることができる。このような成膜工程後に非水電解液を含浸することにより負極層を作製する。

【0018】(2) 前記ポリマーを所望の有機溶媒に溶解し、この溶液にリチウムイオンを吸蔵放出する炭素質材料を分散させて懸濁液を調製する。この懸濁液をキャストリング等により成膜した後、前記ポリマーを溶解せず、前記ゴムを溶解する溶媒で前記ゴムを溶解させた溶液に浸漬することにより前記ゴムをポリマーおよび炭素質材料を含むフィルムに含有させる。前記ゴム溶解用溶媒としては、例えばトルエン、キシレン等を用いることができる。このような成膜工程、浸漬後に非水電解液を含浸することにより負極層を作製する。

【0019】1) 正極層2

この正極層2は、活物質、導電材、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む。

【0020】前記活物質としては、例えばリチウムマンガンの複合酸化物、二酸化マンガンの Li_yNiO_2 (ただし、 y は原子比で $0.05 < y \leq 1.0$ である) のようなリチウム含有ニッケル酸化物、 Li_yCoO_2 (ただし、 y は原子比で $0.05 < y \leq 1.0$ である) のようなリチウム含有コバルト酸化物、 $\text{Li}_y\text{Co}_z\text{Ni}_{1-z}\text{O}_2$ (ただし、 y, z は原子比でそれぞれ $0.05 < y \leq 1.0, 0 < z < 1.0$ である) のようなリチウム含有ニッケルコバルト酸化物、リチウムを含む非晶質五酸化バナジウムのような種々の酸化物、二硫化チタン、二硫化モリブテンのようなカルコゲン化合物等を用いることができる。特に、リチウムマンガンの複合酸化物が好ましい。かかるリチウムマンガンの複合酸化物の中でも、組成式が $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ (ただし、 x は原子比で

0.05 < x ≤ 2.0である)で表されるものを用いることが好ましい。このような組成のリチウムマンガ複合酸化物を含む正極を備えたポリマー電解質二次電池は、放電容量が向上される。

【0021】前記導電材としては、例えば人造黒鉛、アセチレンブラックなどのカーボンブラックを挙げることができる。前記非水電解液およびポリマーは、前述した負極層で説明したのと同様なものが用いられる。

【0022】3) ポリマー電解質層5

このポリマー電解質層5は、非水電解液およびこの電解液を保持するポリマーを含む。

【0023】前記非水電解液およびポリマーは、前述した正極層で説明したのと同様なものが用いられる。以上説明した本発明に係わるポリマー電解質二次電池は、リチウムイオンを吸蔵放出する活物質、非水電解液、この電解液を保持するポリマーおよび有機溶媒可溶性ゴムを含む負極を備える。このような負極において、前記有機溶媒可溶性ゴムは前記ポリマーが持つ柔軟性および機械的強度をその配合量より少ない量で担うことができる。例えば、エチレン-プロピレン-ジエン-ターポリマーは前記ポリマーの20~33%の少ない量でそのポリマーを用いる場合と同等の柔軟性および機械的強度を付与することができるため、前記ポリマーの配合量を相対的に低減することができる。したがって、所定の柔軟性および機械的強度を維持しつつ前記ポリマーの配合量の低減分だけ負極中のリチウムイオンを吸蔵放出する炭素質材料の量を増大させることができるため、高容量の負極を備えたポリマー電解質二次電池を実現することができる。

【0024】

【実施例】以下、本発明の実施例を詳細に説明する。

(実施例1) まず、ビニリデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン(VDF-HFP)の共重合体(HFPの共重合比率; 12重量%) 10重量部およびエチレン-プロピレン-ジエン-ターポリマー2重量部を有機溶媒であるテトラヒドロフランに溶解してテトラヒドロフラン溶液を調製した後、この溶液にピッチ系炭素繊維(株式会社ペトカ社製商品名; メルブロンミルド)を前記共重合体の固形物が10重量部、前記エチレン-プロピレン-ジエン-ターポリマー2重量部、前記ピッチ系炭素繊維が88重量部になるように添加混合した。この懸濁物をキャストニングにより成膜し、常温に放置して自然乾燥することにより厚さ100μmのシート状負極層を作製した。

【0025】また、炭酸リチウム(Li₂CO₃)と二酸化マンガ(MnO₂)をLiとMnのモル比が1:2となるように混合し、この混合物を800℃の温度で24時間加熱することにより組成式がLiMn₂O₄で表される粒子状のリチウムマンガ複合酸化物を調製した。つづいて、ビニリデンフロライド-ヘキサフルオロ

プロピレン(VDF-HFP)の共重合体(HFPの共重合比率; 12重量%)をアセトンに11重量%溶解してアセトン溶液を調製した後、このアセトン溶液に前記粒子状のリチウムマンガ複合酸化物およびアセチレンブラックを前記共重合体の固形物が20重量%、前記リチウムマンガ複合酸化物が72重量%、アセチレンブラックが8重量%になるように添加混合した。この懸濁物をキャストニングにより成膜し、常温に放置して自然乾燥することにより厚さ100μmのシート状正極層を作製した。

【0026】さらに、ビニリデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン(VDF-HFP)の共重合体(HFPの共重合比率; 12重量%)をアセトンに11重量%溶解してアセトン溶液を調製し、このアセトン溶液をキャストニングにより成膜し、常温に放置して自然乾燥することにより厚さ30μmのシート状固体ポリマー電解質層を作製した。

【0027】次いで、前記シート状正極層とアルミニウム箔(正極集電体)とをダブルロールラミネータを用いてそれぞれ積層し、シート状正極とし、同時に前記シート状負極層と銅箔(負極集電体)とをダブルロールラミネータを用いて積層してシート状負極とし、これらの正極、負極の間に前記シート状固体ポリマー電解質層を介在させ、ダブルロールラミネータを用いて積層した。この5層積層物を六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)がエチレンカーボネート(EC)-ジメチルカーボネート(DMC)の混合溶媒(混合比2:1)に1モル/l溶解された電解液に前記シート状物を10分間浸漬して前記シート状正極層、シート状負極層およびシート状固体ポリマー電解質層に前記電解液を含浸させることにより前述した図1に示す構造のポリマー電解質二次電池を製造した。

【0028】(実施例2) まず、ビニリデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン(VDF-HFP)の共重合体(HFPの共重合比率; 12重量%)をテトラヒドロフランに溶解してテトラヒドロフラン溶液を調製した後、この溶液にピッチ系炭素繊維(株式会社ペトカ社製商品名; メルブロンミルド)を前記共重合体の固形物が10重量部、前記ピッチ系炭素繊維が88重量部になるように添加混合した。この懸濁物をキャストニングにより成膜し、常温に放置して自然乾燥することにより厚さ95μmのシート状物を作製した。

【0029】エチレン-プロピレン-ジエン-ターポリマーをトルエンに溶解して2重量%トルエン溶液を調製した。この溶液に前記シート状物を5分間浸漬した後、常温に放置して自然乾燥することによりエチレン-プロピレン-ジエン-ターポリマーが含有されたシート状負極層を作製した。この負極層は、トルエン溶液の浸漬前後の重量変化からエチレン-プロピレン-ジエン-ターポリマーが2重量%含有されていた。

【0030】次いで、前記シート状負極層を用いて実施例1と同様な方法により図1に示す構造のポリマー電解質二次電池を製造した。

(比較例1) ビニリデンフロライドヘキサフルオロプロピレン(VDF-HFP)の共重合体(HFPの共重合比率: 12重量%)をアセトンに11重量%溶解してアセトン溶液を調製した後、このアセトン溶液にピッチ系炭素繊維(株式会社ベトカ社製商品名: メルブロンミルド)を前記共重合体の固形物が20重量部、前記ピッチ系炭素繊維が80重量部になるように添加混合した。この懸濁物をキャストニングにより成膜し、常温に放置して自然乾燥することにより厚さ100 μ mのシート状負極層を作製した。

【0031】前記シート状負極層を用いて実施例1と同様な方法により図1に示す構造のポリマー電解質二次電池を製造した。得られた実施例1、2および比較例1のシート状負極から長さ10cmの試料片をそれぞれ切り出した。これらの試料片を直径4mmの丸棒にそれらの負極層の面が外側になるように巻き付けた後、引伸ばすことにより前記負極層のひび、欠け、剥がれの有無を観察することにより負極層の曲げ強度を調べた。その結果、実施例1、2および比較例1の負極層はいずれもひび等が発生せず、エチレンプロピレンジエンターポリマーが添加された実施例1、2の負極層は柔軟性および機械的強度の付与材としてVDF-HFPの共重合体のみが配合されている比較例1の負極層と同等の曲げ強度を有する。このため、実施例1の負極層はVDF-HFPの共重合体とエチレンプロピレンジエンターポリマーの含量が12重量%で、比較例1のVDF-HFPの共重合体の単独配合量(20重量%)に比べて減少

できる分、炭素質材料であるピッチ系炭素繊維の配合量を増大することができる。

【0032】また、得られた実施例1、2および比較例1の二次電池について、充電電流40mA、4.2V、10時間の定電流定電圧充電を行った後、2.7Vまで40mAの電流で放電する充放電を繰り返し行い、各電池の1サイクル目および50サイクル目の放電容量を測定した。その結果、実施例1、2の二次電池は1サイクル目の放電容量が、220mAh、50サイクル目の放電容量が198mAhで、高い放電容量を有することがわかった。したがって、実施例1、2のポリマー電解質二次電池は高容量化を実現することができる。これに対し、比較例1の二次電池は1サイクル目の放電容量が、200mAh、50サイクル目の放電容量が180mAhであった。

【0033】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば有機溶媒に可溶性で、かつ非水電解液に溶解しないゴムの添加により電解液の保持、柔軟性と機械的強度の付与に寄与するポリマーの配合量を柔軟性と機械的強度を低下させることなく相対的に減少させてリチウムイオンを吸蔵放出する炭素質材料の量の増大、ひいては容量増大が図られた負極を備えたサイクル寿命の長いポリマー電解質二次電池を提供することができる。

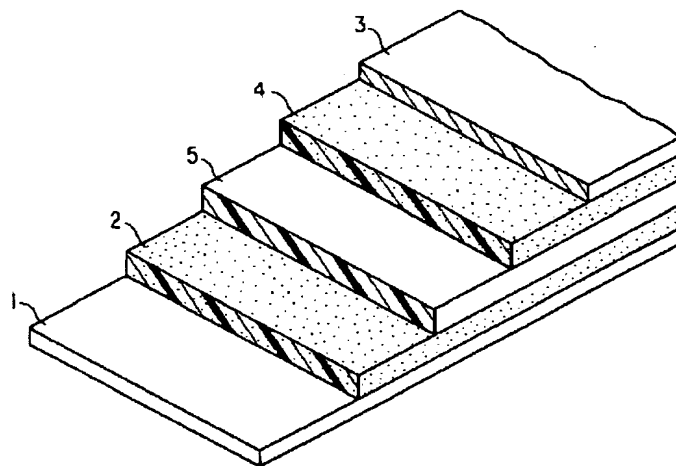
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るポリマー電解質二次電池を示す斜視図。

【符号の説明】

1、3…集電体、2…正極層、4…負極層、5…ポリマー電解質層。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

H01M 4/62

識別記号

片内整理番号

FI

H01M 4/62

技術表示箇所

Z